

Crude glycerol-based product useful for producing dichloropropanol which is useful for producing epichlorohydrin and epoxy resins comprises glycerol alkyl ethers in specified amounts

Publication number: FR2913683 (A1)

Publication date: 2008-09-19

Inventor(s): KRAFFT PHILIPPE; GILBEAU PATRICK; BALTHASART DOMINIQUE

Applicant(s): SOLVAY [BE]

Classification:

- **international:** C07C31/22; C07C29/76; C07C31/36; C07D301/26; C07D303/08; C08G59/02; C07C31/00; C07C29/00; C07D301/00; C07D303/00; C08G59/00

- **European:** C07C29/62; C07C29/76; C07C31/22A; C07D301/26; C07D303/08

Application number: FR20070053863 20070315

Priority number(s): FR20070053863 20070315

Cited documents:

- ☐ EP1752435 (A1)
- ☐ DE10203914 (C1)
- ☐ US5731476 (A)
- ☐ US2001014763 (A1)
- ☐ XP009042263 (A)

more >>

Abstract of FR 2913683 (A1)

Crude glycerol-based product (P1) comprises: glycerol alkyl ethers (0.001-100 g/kg of the product. Independent claims are included for the following: (1) method (M) for purification of the crude glycerol-based product (P1) involving: subjecting the crude product (P1) to at least one treatment optionally under reduced pressure, selected from evaporative concentration, evaporative crystallization, distillation, fractional distillation, stripping or of liquid-liquid extraction; (2) method (M1) for manufacturing dichloropropanol from glycerol involving: method (A): subjecting the crude glycerol-based product (P1) to at least one treatment, optionally under reduced pressure, selected from evaporative concentration, evaporative crystallization, distillation, fractional distillation, stripping or of liquid-liquid extraction, to reduce the content of glycerol alkyl ethers, and obtain a purified product which is then reacted with a chlorinating agent; or method (B): the method (M), and subjecting the purified glycerol obtained, or glycerol to a reaction with a chlorinating agent comprising hydrogen chloride which is obtained at least partially in a process for the manufacture of silica by decomposition of chlorosilane, in a process for the manufacture of hydrogen chloride by direct synthesis starting from chlorine and hydrogen, and/or in a chlorine/fluorine exchange process on organic compounds; (3) method (M2) for manufacturing epichlorohydrin involving: the method (M1), followed by a process for the dehydrochlorination of dichloropropanol; and (4) method (M3) for manufacturing epoxy resins involving: the method (M2), followed by a process in which epichlorohydrin is subjected to a reaction with a compound containing at least two active hydrogen atoms.

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

11 N° de publication : **2 913 683**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

21 N° d'enregistrement national : **07 53863**

51 Int. C.P. : C 07 C 31/22 (2006.01), C 07 C 29/76, 31/36, C 07 D 303/06, 301/26, C 06 G 59/02

12 **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION** **A1**

<p>22 Date de dépôt : 15.03.07.</p> <p>30 Priorité :</p> <p>43 Date de mise à la disposition du public de la demande : 19.09.08 Bulletin 08/38.</p> <p>56 Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : <i>Se reporter à la fin du présent fascicule</i></p> <p>60 Références à d'autres documents nationaux apparentés :</p>	<p>71 Demandeur(s) : SOLVAY — BE.</p> <p>72 Inventeur(s) : KRAFFT PHILIPPE, GILBEAU PATRICK et BALTHASART DOMINIQUE.</p> <p>73 Titulaire(s) :</p> <p>74 Mandataire(s) : SOLVAY SA.</p>
---	--

54 **PRODUIT BRUT A BASE DE GLYCEROL, PROCEDE POUR SA PURIFICATION ET SON UTILISATION DANS LA FABRICATION DE DICHLOROPROPANOL.**

57 L'invention se rapporte à un produit brut à base de glycérol comprenant des éthers alkylés de glycérol, à un procédé de purification comportant un traitement d'évapoconcentration, d'évapocristallisation, de distillation, de distillation fractionnée ou de stripping et à l'utilisation du produit purifié dans la fabrication de dichloropropanol.

FR 2 913 683 - A1



Produit brut à base de glycérol, procédé pour sa purification et son utilisation dans la fabrication de dichloropropanol

La présente invention se rapporte à un produit brut à base de glycérol, à un procédé pour sa purification et à l'utilisation du produit purifié dans la fabrication de dichloropropanol

- 5 Le dichloropropanol, par exemple, est un intermédiaire réactionnel dans la fabrication de l'épichlorhydrine et des résines époxy (Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Fourth Edition, 1992, Vol. 2, page 156, John Wiley & Sons, Inc.).

- 10 Selon des procédés connus, on peut obtenir le dichloropropanol notamment par hypochloration du chlorure d'allyle, par chloration de l'alcool allylique et par hydrochloration du glycérol. Ce dernier procédé présente l'avantage que le dichloropropanol peut être obtenu au départ de matières premières fossiles ou de matières premières renouvelables et il est connu que les ressources naturelles pétrochimiques, dont sont issues les matières fossiles, par exemple le pétrole, le gaz naturel ou le charbon, disponibles sur la terre sont limitées.

- 15 Il a été trouvé que lorsque la glycérine est contaminée par divers composés tels que des éthers alkylés de glycérol, qui peuvent gêner les opérations de séparation et de traitements des effluents des procédés mettant en œuvre la glycérine, elle peut néanmoins être utilisée comme matière première dans la fabrication de dichloropropanol.

- 20 L'invention concerne dès lors un produit brut à base de glycérol comprenant des éthers alkylés de glycérol en une quantité de 0,01 à 100 g/kg de produit brut.

- Cette quantité est souvent d'au plus 90 g/kg, couramment d'au plus 50 g/kg, fréquemment d'au plus 10 g/kg, usuellement d'au plus 1 g/kg, 25 communément d'au plus 0,5 g/kg et fréquemment d'au plus 0,2 g/kg. Cette quantité est souvent d'au moins 0,005 g/kg, fréquemment d'au moins 0,01 g/kg, couramment d'au moins 0,04 g/kg et usuellement d'au moins 0,1 g/kg.

- Les éthers alkylés de glycérol peuvent être des mono-, des di- et/ou des triéthers de glycérol dont les groupements alkyles sont indépendamment 30 sélectionnés parmi les radicaux alkyles, comprenant au moins 1 atome de carbone et au plus 8 atomes de C.

Ces groupements alkyles sont de préférence des groupements alkyles aliphatiques linéaires ou ramifiés, ou alicycliques et de manière plus préférée, des groupements aliphatiques linéaires ou ramifiés. La fonction éther sur le groupement alkyle se fait via un atome de carbone primaire, secondaire ou tertiaire. Les groupements alkyles sont de préférence sélectionnés parmi les groupements méthyle, éthyle, propyle, butyle, pentyle, hexyle, heptyle et octyle et de manière plus préférée parmi les groupements méthyle, éthyle, propyle et butyle et de façon particulièrement préférée parmi les groupements méthyle et éthyle. De façon tout particulièrement préférée le groupement alkyle est un groupement méthyle. Le groupement propyle peut être choisi parmi les groupements n-propyle et isopropyle, et est de préférence un groupement isopropyle. Le groupement butyle peut être choisi parmi les groupements 1-butyle, 2-butyle, isobutyle et tertbutyle, de préférence parmi les groupements isobutyle et tertbutyle.

Les éthers alkylés de glycérol peuvent être des mono-, des di- et des tri-éthers alkylés de glycérol, de préférence des mono- et des diéthers et de façon plus préférée des monoéthers. Les monoéthers méthylés, éthylés, propylés, butylés, pentylés, hexylés, heptylés et octylés de glycérol sont préférés. Les monoéthers méthylés, éthylés, propylés et butylés sont plus préférés. Les monoéthers méthylés et éthylés sont encore plus préférés et les monoéthers méthylés de glycérol sont tout particulièrement préférés.

Les éthers propylés peuvent être choisis parmi les éthers de n-propyle ou d'isopropyle, et sont de préférence des éthers d'isopropyle. Les éthers butylés peuvent être choisis parmi les éthers 1-butyle, de 2-butyle, d'isobutyle et tertbutyle, et sont de préférence choisis parmi des éthers d'isobutyle ou de tertbutyle.

Lorsque les éthers alkylés de glycérol sont des di- et des tri-éthers, les groupements alkyles peuvent être identiques ou différents. Ces groupements sont de préférence identiques.

Les monoéthers préférés sont le 3-alkoxy-1,2-propane-diol et le 2-alkoxy-1,3-propanediol. La teneur en 3-alkoxy-1,2-propanediol dans le mélange de 3-alkoxy-1,2-propanediol et de 2-alkoxy-1,3-propanediol est généralement d'au moins 50 %, de préférence d'au moins 60 % et de façon toute préférée d'au moins 70 %. Cette teneur est d'au plus 95 % et de préférence d'au plus 90 %.

Les monoéthers méthylés de glycérol sont le 3-méthoxy-1,2-propane-diol et le 2-méthoxy-1,3-propanediol. La teneur en 3-méthoxy-1,2-propanediol dans le mélange de 3-méthoxy-1,2-propanediol et de 2-méthoxy-1,3-propanediol est

généralement d'au moins 50 %, de préférence d'au moins 60 % et de façon toute préférée d'au moins 70 %. Cette teneur est d'au plus 95 % et de préférence d'au plus 90 %.

- Les monoéthers éthylés de glycérol sont le 3-éthoxy-1,2-propane-diol et le
- 5 2-éthoxy-1,3-propanediol. La teneur en 3-éthoxy-1,2-propanediol dans le mélange de 3-éthoxy-1,2-propanediol et de 2-éthoxy-1,3-propanediol est généralement d'au moins 50 %, de préférence d'au moins 60 % et de façon toute préférée d'au moins 70 %. Cette teneur est d'au plus 95 % et de préférence d'au plus 90 %.

- 10 Les monoéthers propylés de glycérol sont le 3-propoxy-1,2-propane-diol et le 2-propoxy-1,3-propanediol. La teneur en 3-propoxy-1,2-propanediol dans le mélange de 3-propoxy-1,2-propanediol et de 2-propoxy-1,3-propanediol est généralement d'au moins 50 %, de préférence d'au moins 60 % et de façon toute préférée d'au moins 70 %. Cette teneur est d'au plus 95 % et de préférence d'au plus 90 %.
- 15 Le groupement propoxy peut être un groupement n-propoxy ou isopropoxy, de préférence un groupement isopropoxy.

- Les monoéthers butylés de glycérol sont le 3-butoxy-1,2-propane-diol et le 2-butoxy-1,3-propanediol. La teneur en 3-butoxy-1,2-propanediol dans le mélange de 3-butoxy-1,2-propanediol et de 2-butoxy-1,3-propanediol est
- 20 généralement d'au moins 50 %, de préférence d'au moins 60 % et de façon toute préférée d'au moins 70 %. Cette teneur est d'au plus 95 % et de préférence d'au plus 90 %. Le groupement butoxy peut être choisi parmi les groupements 1-butoxy, 2-butoxy, isobutoxy et tertbutoxy, de préférence parmi les groupements isobutoxy et tertbutoxy.

- 25 Le produit brut à base de glycérol peut également comprendre des alcools. Ces alcools sont de préférence du méthanol, de l'éthanol, du propanol, de préférence du n-propanol et/ou de l'isopropanol, du butanol, de préférence du 1-butanol et/ou du 2-butanol et/ou de l'isobutanol et/ou du tertiobutanol, du pentanol, de préférence du 1-pentanol et/ou du 2-pentanol et/ou du 3-méthyl-
- 30 1-butanol, de l'hexanol, de l'heptanol, de l'octanol, de l'éthylène glycol et du propylène glycol.

- Lorsque les éthers alkylés de glycérol sont des éthers méthyliques, le méthanol peut être présent en une quantité de 0,1 à 20 g/kg de produit brut et l'éthanol, le propanol, le butanol, l'éthylène glycol et le propylène glycol
- 35 peuvent être présents en une quantité totale de 0,01 à 2 g/kg de produit brut.

Lorsque les éthers alkylés de glycérol sont des éthers éthyliques, l'éthanol peut être présent en une quantité de 0,1 à 20 g/kg de produit brut et le méthanol,

le propanol, le butanol, l'éthylène glycol et le propylène glycol peuvent être présents en une quantité totale de 0,01 à 2 g/kg de produit brut.

- Lorsque les éthers alkylés de glycérol sont des éthers propyliques, le propanol peut être présent en une quantité de 0,1 à 20 g/kg de produit brut et le
- 5 méthanol, l'éthanol, le butanol, l'éthylène glycol et le propylène glycol peuvent être présents en une quantité totale de 0,01 à 2 g/kg de produit brut.

- Lorsque les éthers alkylés de glycérol sont des éthers butyliques, le butanol peut être présent en une quantité de 0,1 à 20 g/kg de produit brut et le méthanol, l'éthanol, le propanol, l'éthylène glycol et le propylène glycol peuvent être
- 10 présents en une quantité totale de 0,01 à 2 g/kg de produit brut.

Le produit brut à base de glycérol peut également comprendre de l'eau en une quantité d'au moins 0,1 g/kg et d'au plus 100 g/kg. Cette quantité est de préférence d'au plus 50 g/kg et de façon plus préférée d'au plus 20 g/kg.

- Le produit brut à base de glycérol peut également comprendre des esters
- 15 alkyliques d'acides gras, des esters de glycérol comme par exemple des mono- et diglycérides, des oligomères de glycérol et des sels. Ces dernières impuretés peuvent constituer une phase distincte. Par esters alkyliques d'acides gras, on entend désigner des esters d'acides gras avec des mono- ou des polyalcools à l'exception du glycérol, dont le groupement alkyle de l'ester est un des
- 20 groupements précédemment décrits pour les éthers alkylés de glycérol. Ces esters alkyliques sont de préférence des esters méthyliques, éthyliques, propyliques et butyliques d'acide gras, de manière plus préférée des esters méthyliques et éthyliques, et de manière tout particulièrement préférée des esters méthyliques d'acides gras.

- Sans vouloir être lié par une quelconque explication théorique, on pense que les éthers alkylés de glycérol et les alcools peuvent provenir du procédé de fabrication de la glycérine, notamment par transformation de graisses ou d'huiles, animales ou végétales, par trans-estérification en présence d'un alcool, de préférence choisi parmi le méthanol, l'éthanol, le propanol, le butanol, le
- 30 pentanol, l'hexanol, l'heptanol, l'octanol, et les mélanges d'au moins deux d'entre-eux, de manière plus préférée choisi parmi le méthanol, l'éthanol, le propanol, le butanol, de façon encore plus préférée parmi le méthanol et l'éthanol. L'alcool est de façon tout particulièrement préférée le méthanol

- Le propanol peut être choisi parmi le n-propanol, l'isopropanol et leurs
- 35 mélanges, et est de préférence de l'isopropanol. Le butanol peut être choisi parmi le 1-butanol, le 2-butanol, l'isobutanol, le tertbutanol et les mélanges d'au

moins deux d'entre-eux, de préférence parmi l'isobutanol, le tert butanol et leurs mélanges.

- L'invention concerne également un procédé de purification du produit brut à base de glycérol dans lequel on soumet le produit brut à au moins un traitement
- 5 éventuellement sous pression réduite, d'évapoconcentration, d'évapocrystallisation, de distillation, de distillation fractionnée, de stripping ou d'extraction liquide-liquide.

- Par évapoconcentration, on entend désigner un procédé d'évaporation partielle du produit brut permettant de concentrer le produit résiduaire en espèces
- 10 moins volatiles. Par évapocrystallisation on entend désigner un procédé conduisant à cristalliser un composé en éliminant par vaporisation un composé favorisant sa dissolution dans le milieu. Ces procédés sont décrits le « Perry's Chemical Engineers' Handbook » à la 11^{ème} section de la 7^{ème} édition.

- Par distillation, on entend désigner le type de séparation classique en génie
- 15 chimique et décrit par exemple dans le « Perry's Chemical Engineers' Handbook » à la 13^{ème} section de la 7^{ème} édition.

Par distillation fractionnée, on entend une suite de distillations où le distillat est prélevé en discontinu.

- Par stripping, on entend désigner la séparation d'une substance par
- 20 l'entraînement au moyen de la vapeur d'un corps pur. Dans le procédé selon l'invention, ce corps peut être n'importe quel composé inerte par rapport au glycérol tel que par exemple la vapeur d'eau, l'air, l'azote et le dioxyde de carbone.

- Par extraction liquide liquide on entend la mise en contact avec un solvant
- 25 immiscible totalement ou partiellement approprié permettant d'extraire sélectivement les composés désirés éventuellement selon un processus à contre courant tels que décrits dans décrits le « Perry's Chemical Engineers' Handbook » à la 15^{ème} section de la 7^{ème} édition.

- Les traitements de stripping, d'évapoconcentration, d'évapocrystallisation,
- 30 d'extraction liquide liquide et de distillation peuvent être combinés, par exemple dans une colonne de stripping surmontée d'un tronçon de distillation ou dans un évaporateur partiel alimentant une colonne de distillation ou d'une combinaison d'une extraction liquide, d'un stripping du solvant résiduaire contenu dans le flux enrichi en glycérine et d'une distillation du solvant enrichi en composés extraits.

- 35 Les éthers alkylés du glycérol et les alcools sont récupérés dans la fraction distillée ou strippée, le produit purifié à base de glycérol constitue le résidu du traitement de distillation ou de stripping.

Lorsque le traitement consiste une évaporation au moins partielle du produit brut, la température de la zone riche en glycérine, est généralement d'au moins 0 °C, souvent d'au moins 80 °C et fréquemment d'au moins 100 °C. Cette température est généralement d'au plus 280 °C, souvent d'au plus 250 °C, et fréquemment d'au plus 200 °C. La température dans les zones appauvries en glycérine est généralement d'au moins -20 °C, de préférence d'au moins -10°C de manière particulièrement préférée d'au moins °C. Cette température est généralement au plus égale à la température de la zone riche en glycérine, de préférence inférieure d'au moins 5°C à cette température, de manière particulièrement préférée inférieure d'au moins 10°C à cette température.

Lorsque le traitement s'effectue par extraction liquide-liquide, la température est généralement supérieure ou égale à 20 °C, de préférence supérieure ou égale à 40°C, plus particulièrement supérieure ou égale à 50°C. Cette température est généralement inférieure ou égale à 200 °C, de préférence inférieure ou égale à 150 °C et de façon plus particulièrement préférée inférieure ou égale à 120 °C.

La pression du traitement, est généralement d'au moins 0,001 mbar. Cette pression est généralement d'au plus 1 bar, souvent d'au plus 0,5 bar, fréquemment d'au plus 0,3 bar et plus spécifiquement d'au plus 0,25 bar. Lorsque le traitement comprend une étape séparée d'évaporation, celle-ci est effectuée en générale à une pression inférieure à 2 bar absolu, de manière préférée à une pression inférieure à 1 bar absolu, de manière particulièrement préférée à une pression inférieure à 0,5 bar absolu. Elle est effectuée en générale à une pression d'au moins 0,1 mbar, de préférence à une pression d'au moins 0,2 mbar. Lorsque l'étape d'évaporation est combinée à une étape de distillation ou de distillation fractionnée, elle est réalisée à une pression au moins égale à la pression de l'étape réalisée à la plus basse pression, de préférence à une pression supérieure d'au moins 10 mbar à la pression de l'étape réalisée à la plus basse pression. L'étape de stripping est effectuée en général à une pression inférieure à 5 bar, de préférence inférieure ou égale à 2 bar.

Dans les traitements de distillation avec ou sans stripping, le taux de rebouillage est généralement d'au moins 1 %, souvent d'au moins 5 % et fréquemment d'au moins 10 %. Ce taux de reflux est d'au plus 99 % et souvent d'au plus 50 %. Par taux de rebouillage pour une distillation en continu, on entend le débit de la fraction vaporisée au bouilleur par le débit du résidu.

Par taux de rebouillage, pour une distillation fractionnée, en batch, on entend le rapport de la quantité vaporisée par rapport au résidu final.

La proportion de la fraction distillée est généralement d'au plus 150 g/kg, souvent d'au plus 100g/kg du produit brut à base de glycérol.

Le traitement de distillation, de distillation fractionnée ou de stripping peut être précédé ou suivi d'une opération de séparation de la phase distincte éventuelle mentionnée ci-dessus. Cette séparation peut par exemple, être une décantation, une centrifugation, une filtration, une adsorption ou un échange d'ions. Lorsque c'est une décantation l'opération peut-être améliorée par passage sur d'un coalesceur. L'opération d'adsorption est de préférence une opération d'adsorption sur charbon actif.

- 10 Après le traitement, on obtient un produit purifié à base de glycérol comprenant des éthers alkylés de glycérol en une quantité généralement inférieure ou égale à 1 g/kg de produit purifié, et du méthanol, de l'éthanol, du propanol, du butanol, du pentanol, de l'hexanol, de l'heptanol, de l'octanol, de l'éthylène glycol et du propylène glycol en une quantité totale généralement
- 15 inférieure à 1 g/kg de produit purifié.

La quantité d'éthers alkylés de glycérol est de préférence d'au plus 0,1 g/kg de produit purifié, de façon plus préférée d'au plus 0,01 g/kg et de façon tout particulièrement préférée d'au plus 0,001 g/kg. Cette quantité est généralement d'au moins 0,01 mg/kg.

- 20 Lorsque les éthers alkylés de glycérol sont des éthers méthylés, la quantité d'éthers méthylés de glycérol après le traitement est de préférence d'au plus 0,1 g/kg de produit purifié, de façon plus préférée d'au plus 0,01 g/kg et de façon tout particulièrement préférée d'au plus 0,001 g/kg. Cette quantité est généralement d'au moins 0,01 mg/kg.

- 25 Lorsque les éthers alkylés de glycérol sont des éthers éthylés, la quantité d'éthers éthylés de glycérol après le traitement est de préférence d'au plus 0,1 g/kg de produit purifié, de façon plus préférée d'au plus 0,01 g/kg et de façon tout particulièrement préférée d'au plus 0,001 g/kg. Cette quantité est généralement d'au moins 0,01 mg/kg.

- 30 Lorsque les éthers alkylés de glycérol sont des éthers méthylés, la quantité totale de méthanol, d'éthanol, de propanol, de butanol, d'éthylène glycol et de propylène glycol, après le traitement est de préférence d'au plus 0,1 g/kg de produit purifié, de façon plus préférée d'au plus 0,01 g/kg et de façon tout particulièrement préférée d'au plus 0,001 g/kg.

- 35 Lorsque les éthers alkylés de glycérol sont des éthers éthylés, la quantité totale de méthanol, d'éthanol, de propanol, de butanol, d'éthylène glycol et de propylène glycol, après le traitement est de préférence d'au plus 0,1 g/kg de

produit purifié, de façon plus préférée d'au plus 0,01 g/kg et de façon tout particulièrement préférée d'au plus 0,001 g/kg. Le traitement permet également de réduire la teneur en eau et en esters alkylés du produit brut à base de glycérol.

- 5 Le propanol est de préférence de l'isopropanol. Le butanol est de préférence de l'isobutanol ou du tert butanol.

L'invention concerne également un produit épuré à base de glycérol comprenant des éthers alkylés de glycérol en une quantité de 0,01 mg/kg à 1 g/kg de produit épuré, de préférence de 10 mg/kg à 500 mg/kg de produit épuré et de
10 manière plus préférée de 40 mg/kg à 200 mg/kg de produit épuré.

L'invention concerne aussi un procédé de fabrication de dichloropropanol au départ de glycérol dans lequel on soumet un produit brut à base de glycérol à au moins un traitement de distillation, de distillation fractionnée ou de stripping de façon à réduire la teneur des éthers alkylés de glycérol et à obtenir un produit
15 purifié que l'on fait réagir avec un agent de chloration.

L'agent de chloration comprend généralement du chlorure d'hydrogène. Le chlorure d'hydrogène peut être du chlorure d'hydrogène gazeux, une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène ou un mélange des deux.

L'agent de chloration peut provenir au moins partiellement d'un procédé
20 de fabrication de silice par décomposition de chlorosilane tel que décrit dans Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry Fifth, Completely Revised Edition, Volume A 23 : Refractory Ceramics to Silicon carbide, 1993, pages 635-636. Le chlorure d'hydrogène se présente dans ce cas généralement sous forme de solution aqueuse de chlorure d'hydrogène.

L'agent de chloration peut provenir au moins partiellement d'un procédé de fabrication de chlorure d'hydrogène par synthèse directe au départ de chlore et d'hydrogène, tel que décrit dans Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry Fifth, Completely Revised Edition, Volume A 13 : High-Performance Fibers to Imidazole and Derivatives, 1989, page 289. Le chlorure d'hydrogène
30 se présente dans ce cas généralement sous forme d'un gaz ou d'un gaz liquéfié. Dans ce procédé de fabrication du chlorure d'hydrogène, le chlore et l'hydrogène peuvent provenir de n'importe quel procédé. Le chlore et l'hydrogène proviennent de préférence au moins partiellement d'un procédé d'électrolyse d'une saumure, de façon plus préférée d'une saumure comprenant
35 majoritairement du chlorure de sodium, du chlorure de potassium ou un mélange des deux, et de façon particulièrement préférée d'une saumure comprenant

majoritairement du chlorure de sodium. Le procédé d'électrolyse peut être un procédé d'électrolyse à mercure, à diaphragme ou à membrane.

L'invention concerne également un procédé de fabrication de dichloropropanol selon lequel on soumet du glycérol à une réaction avec un agent de chloration contenant du chlorure d'hydrogène qui a été obtenu au moins partiellement, dans un procédé de fabrication de silice par décomposition de chlorosilane et/ou dans un procédé de fabrication de chlorure d'hydrogène par synthèse directe au départ de chlore et d'hydrogène et/ou dans un procédé d'échange chlore/fluor sur des composés organiques.

- 10 L'agent de chloration peut provenir au moins partiellement d'un procédé de fabrication de chlorure d'allyle, et/ou d'un procédé de fabrication de chlorométhanés et/ou d'un procédé de chlorinolyse et/ou d'un procédé d'oxydation de composés chlorés à une température supérieure ou égale à 800 °C, tels que décrits dans la demande WO2006/106153 au nom de
- 15 SOLVAY SA.

- L'agent de chloration peut provenir au moins partiellement d'un procédé de fabrication de chlorure de vinyle et/ou de 4,4-méthylènediphényl diisocyanate et/ou de pyrolyse de composés organiques chlorés et/ou de décapage de métaux et/ou de production de dichloropropanol par hypochloration de
- 20 chlorure d'allyle et/ou être généré in situ dans le milieu réactionnel au départ d'un acide inorganique et d'un chlorure métallique tel que décrits dans la demande WO2005/054167 au nom de SOLVAY SA.

- L'agent de chloration peut provenir au moins partiellement d'un procédé d'échange chlore/fluor sur des composés organiques, tels que des procédés de
- 25 fabrication de chlorofluorohydrocarbures (HCFCs) et/ou d'hydrofluorocarbures (HFCs). Cet agent de chloration peut être sous forme gazeuse ou sous forme de solution aqueuse. Une description de procédés de fabrication de H(C)FCs peut être trouvée dans l'ouvrage de référence Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry Fifth, Completely Revised Edition, Volume A 11 : Fibers,
- 30 5. Synthetic Inorganic, to Formaldehyde, 1988, pages 354-360. Parmi ces procédés, sont préférés les procédés de fabrication de HFC-134a, de HFC-152a, CFC-11, CFC-12, HFC-32, HCFC-142b, HCFC-141b, HFC-143a. Le chlorure d'hydrogène issu de ces procédés présente généralement une teneur en fluorure d'hydrogène dans le chlorure d'hydrogène inférieure ou égale à 200 mg/kg, de
- 35 préférence inférieure ou égale à 50 mg/kg, et de manière toute préférée inférieure ou égale à 10 mg/kg. Sans vouloir être limité par une quelconque explication théorique, on pense qu'une trop forte teneur en fluorure d'hydrogène dans le

chlorure d'hydrogène utilisé comme matière première conduirait à la corrosion rapide des matériaux utilisés généralement dans les appareils de production de dichloropropanol à partir de glycérine, tel que l'émail de l'acier émaillé par exemple.

- 5 L'invention se rapporte aussi à un agent de chloration comprenant du chlorure d'hydrogène et au plus 200 mg/kg de fluorure d'hydrogène par kg de chlorure d'hydrogène.

La réaction avec l'agent de chloration peut être effectuée en présence d'un catalyseur, de préférence un acide carboxylique ou un dérivé d'acide
10 carboxylique, et de façon tout particulièrement préférée, de l'acide adipique ou un dérivé de l'acide adipique.

La réaction de chloration est de préférence réalisée dans un milieu réactionnel liquide.

- La réaction de chloration peut être effectuée en présence d'un solvant.
15 Le dichloropropanol formé peut être séparé des autres constituants du milieu réactionnel par n'importe quel traitement de séparation, par exemple, par distillation, stripping, extraction ou adsorption. Après ce traitement, les autres constituants du milieu réactionnel peuvent être soumis à des traitements de séparation supplémentaires comme par exemple une filtration où l'on peut
20 séparer des sels d'acide gras.

- Lorsque le traitement de séparation est une distillation, et que l'on utilise pour la fabrication du dichloropropanol un produit brut à base de glycérol selon l'invention, le dichloropropanol séparé peut être contaminé par différents isomères de chloroalkoxypropanol ou de dialkoxypropanol. Les isomères
25 chloroalkoxypropanol ou de dialkoxypropanol sont de préférence ceux pour lesquels le groupement alkoxy- est choisi parmi les groupements méthoxy, éthoxy, propoxy, butoxy, pentoxy, hexoxy, heptoxy et octoxy, de préférence parmi les groupements méthoxy, éthoxy, propoxy et butoxy, de manière plus préférée parmi les groupements méthoxy et éthoxy. Le groupement alkoxy est
30 de façon tout particulièrement préférée le groupement méthoxy. Le traitement du produit brut à base de glycérol selon l'invention présente l'avantage de réduire la contamination du dichloropropanol par ces isomères. L'invention concerne enfin un procédé de fabrication d'épichlorhydrine comprenant le procédé de fabrication du dichloropropanol suivi d'un procédé de
35 déshydrochloration du dichloropropanol.

Lorsque le dichloropropanol est contaminé par différents isomères de chloroalkoxypropanol, l'épichlorhydrine peut être contaminée par des

alkylglycidyl éthers. Les alkylglycidyls éthers sont de préférence ceux pour lesquels le groupement alkyle est choisi parmi les groupements méthyle, éthyle, propyle, butyle, pentyle, hexyle, heptyle et octyle, de préférence parmi les groupements méthyle, éthyle, propyle et butyle, de manière plus préférée parmi les groupements méthyle et éthyle. Le groupement alkoxy est de façon tout particulièrement préférée le groupement méthyle. Cette contamination peut être réduite en utilisant un dichloropropanol fabriqué à partir du produit purifié à base de glycérol selon l'invention. Ces alkylglycidyl éthers présentent des températures d'ébullition très proches de celle de l'épichlorhydrine et sont de ce fait très difficilement séparables de celle-ci.

L'invention concerne finalement un procédé de fabrication de résines époxy comprenant le procédé de fabrication d'épichlorhydrine par déshydrochloration de dichloropropanol.

Les exemples ci-après entendent illustrer l'invention sans toutefois la limiter.

Exemple 1

Une glycérine brute issue d'une fabrication de biodiesel par un procédé de transestérification par le méthanol d'huile de colza en présence d'un catalyseur hétérogène a été distillée sous pression réduite. L'opération a été réalisée dans un équipement constitué d'un ballon équipé d'une gaine avec thermocouple, d'un barreau magnétique pour l'agitation, d'une tête à distiller avec gaine avec thermocouple, d'un réfrigérant latéral refroidi à 0°C et d'un ballon pour collecter l'évaporat. Les composés non collectés dans le ballon ont été condensés dans un piège refroidi à -78 °C. L'eau et le méthanol ont été distillés dans un premier temps sous une pression réduite de 9 torr à température ambiante. La collecte de fractions enrichies en éthers méthyliques du glycérol a ensuite été réalisée sous une pression constante de 3 torr avec une température d'ébullition du mélange de 159-160°C et une température de vapeur mesurée de 151-155°C. Trois fractions de distillat ont été collectées. Les teneurs en divers composés de la glycérine brute (produit brut à base de glycérol), des fractions collectées, du piège et du résidu de distillation (produit purifié à base de glycérol) sont reprises dans le Tableau 1 ci-dessous.

Tableau 1

	produit brut à base de glycérol	fraction 1	fraction 2	fraction 3	piège	produit purifié à base de glycérol
Quantité (en g)	100,09	4,00	3,78	5,02	1,98	83,26
Constituants (en g/kg)						
méthanol	2,4					
éthanol	0,014		0,006	0,009	0,035	0,008
propanol	0,016					
éthylène glycol	0,22	2,2	0,22	0,068	5,4	0,02
propylène glycol	0,14	0,85	0,056	0,024	10	
2 isomères de méthoxypropanediol	11,3	176	36	11,7	36,7	0,9
glycérol	965	744	957	981	37	992
monosaccharate de glycérol	0,35	1,4	1,1	0,71	0,12	0,21
3 isomères de diglycérol	2,8	0,01	0,096	1,1		3,4
coléate de méthyl + linoléate de méthyl	6,8	78	1,8	0,04		< 0,001
monooléate de glycérol + monolinoléate de glycérol	3,9	1,1	0,92	1,8		2,2
eau	6,8	1,4	0,4	0,5		0,2

Exemple 2

- Une glycérine brute issue d'une fabrication de biodiesel par un procédé de transestérification par le méthanol d'huile de colza en présence d'un catalyseur hétérogène a été traitée par de la vapeur d'eau sous pression réduite. L'opération a été réalisée dans un équipement constitué d'un ballon équipé d'une gaine avec thermocouple, d'un barreau magnétique pour l'agitation, d'un tube plongeant pour l'injection de vapeur d'eau, d'une tête à distiller avec gaine avec thermocouple, d'un réfrigérant latéral refroidi à 0°C et d'un ballon pour collecter l'évaporat. Les composés non collectés dans le ballon ont été condensés dans un piège refroidi à -78 °C. De la vapeur d'eau à 140°C (33,19 g) a été injectée en 63 minutes. La collecte du condensat a été réalisée sous une pression constante de 26 torr avec une température d'ébullition du mélange de 127-139°C et une température de vapeur mesurée de 91-97°C. Les teneurs en divers composés de la glycérine brute (produit brut à base de glycérol) et du résidu de stripping (produit purifié à base de glycérol) sont reprises dans le Tableau 2 ci-dessous.

Tableau 2

	produit brut à base de glycérol	produit purifié à base de glycérol
Quantité (en g)	148,6	141,64
Constituants (en g/kg)		
eau	6,8	4,9
méthanol	2,4	0,017
éthanol	0,014	<0.005
propanol	0,016	<0.005
éthylène glycol	0,22	0,03
propylène glycol	0,14	<0.001
2 isomères de méthoxylglycérol	11	3,9
glycérol	CP (980-985)	CP (994)
monoacétate de glycérol	0,35	0,37
3 isomères de diglycérol	2,8	2,9
oléate de méthyl + linoléate de méthyl	6,8	<0.001
Monooléate de glycérol + monolinoléate de glycérol	3,9	1,7

CP = constituant principal

RE V E N D I C A T I O N S

1. Produit brut à base de glycérol comprenant des éthers alkylés de glycérol en une quantité de 0,001 à 100 g/kg de produit brut.
2. Produit brut selon la revendication 1 pour lequel les éthers alkylés de glycérol sont des mono-, des di- et/ou des triéthers de glycérol dont les groupements alkyles sont indépendamment sélectionnés parmi les groupements méthyle, éthyle, propyle, butyle, pentyle, hexyle, heptyle et octyle.
3. Produit brut selon la revendication 2 pour lequel les éthers de glycérol sont des monoéthers méthylés et/ou éthylés de glycérol.
4. Produit brut selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 pour lequel les éthers alkylés de glycérol sont des éthers méthylés et qui comprend du méthanol en une quantité de 0,1 à 20 g/kg de produit brut et de l'éthanol, du propanol, du butanol, de l'éthylène glycol et du propylène glycol en une quantité totale de 0,01 à 2 g/kg de produit brut lorsque le groupement alkyle est un radical méthyle, ou pour lequel les éthers alkylés de glycérol sont des éthers éthylés et qui comprend de l'éthanol en une quantité de 0,1 à 20 g/kg de produit brut et du méthanol, du propanol, du butanol, de l'éthylène glycol et du propylène glycol en une quantité totale de 0,01 à 2 g/kg de produit brut lorsque le groupement alkyle est un groupement éthyle.
5. Procédé de purification du produit brut à base de glycérol conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel on soumet le produit brut à au moins un traitement, éventuellement sous pression réduite, d'évapoconcentration, d'évapocristallisation, de distillation, de distillation fractionnée ou de stripping.
6. Procédé selon la revendication 5, dans lequel on obtient un produit purifié à base de glycérol comprenant des éthers alkylés de glycérol en une quantité inférieure à 1 g/kg de produit purifié et du méthanol, de l'éthanol, du propanol, du butanol, du pentanol, de l'hexanol, de l'heptanol, de l'octanol, de l'éthylène glycol et du propylène glycol en une quantité totale inférieure à 1 g/kg de produit purifié.

7. Procédé selon la revendication 6, dans lequel on obtient un produit purifié à base de glycérol comprenant des éthers méthylés de glycérol en une quantité inférieure à 1 g/kg de produit purifié et du méthanol, de l'éthanol, du propanol, du butanol, de l'éthylène glycol et du propylène glycol en une quantité
- 5 totale inférieure à 1 g/kg de produit purifié, ou dans lequel on obtient un produit purifié à base de glycérol comprenant des éthers éthylés de glycérol en une quantité inférieure à 1 g/kg de produit purifié et du méthanol, de l'éthanol, du propanol, du butanol, de l'éthylène glycol et du propylène glycol en une quantité totale inférieure à 1 g/kg de produit purifié.
- 10 8. Procédé de fabrication de dichloropropanol au départ de glycérol dans lequel on soumet un produit brut à base de glycérol conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 4 à au moins un traitement, éventuellement sous pression réduite, d'évapoconcentration, d'évapocristallisation, de distillation, de
- 15 distillation fractionnée ou de stripping de façon à réduire la teneur des éthers alkylés de glycérol et à obtenir un produit purifié que l'on fait réagir avec un agent de chloration.
9. Procédé selon la revendication 8 dans lequel les éthers alkylés sont des méthylés ou des éthers éthylés, de préférence des éthers méthylés.
10. Procédé de fabrication d'épichlorhydrine comprenant le procédé de la
- 20 revendication 8 ou 9 suivi d'un procédé de déshydrochloration du dichloropropanol.
11. Procédé de fabrication de dichloropropanol au départ de glycérol selon lequel on soumet un produit brut base de glycérol conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 4, à une réaction avec un agent de chloration contenant du
- 25 chlorure d'hydrogène qui a été obtenu au moins partiellement dans un procédé de fabrication de silice par décomposition de chlorosilane et/ou dans un procédé de fabrication de chlorure d'hydrogène par synthèse directe au départ de chlore et d'hydrogène et/ou dans un procédé d'échange chlore/fluor sur des composés organiques.
- 30 12. Procédé selon la revendication 11 dans lequel le chlore et l'hydrogène ont été obtenus au moins partiellement dans un procédé d'électrolyse d'une saumure.

- 16 -

13. Procédé selon la revendication 11 ou 12 dans lequel l'agent de chloration comprend du chlorure d'hydrogène et au plus 200 mg de fluorure d'hydrogène par kg de chlorure d'hydrogène.



INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 691641
FR 0753863

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	US 2001/014763 A1 (UEOKA HIDEAKI [JP] ET AL) 16 août 2001 (2001-08-16) tableaux 1,3 et 4: glycérol contenant comme impuretés du 3-méthoxy-1,2-propanediol et 2-méthoxy-1,3-propanediol * le document en entier * -----	1-7	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC)
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
12 février 2008		Seelmann, Marielle	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
<p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intermédiaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons</p> <p>..... & : membre de la même famille, document correspondant</p>			

4
ENF FORM 1001 12-99 (PNC)-10

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0753863 FA 691641**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 12-02-2008
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1752435 A	14-02-2007	EP 1772446 A1	11-04-2007
		EP 1770081 A1	04-04-2007
		EP 1760060 A1	07-03-2007
		EP 1752436 A1	14-02-2007
		EP 1775278 A1	18-04-2007
DE 10203914	C1	02-10-2003	AUCUN
US 5731476	A	24-03-1998	US 5476971 A
US 2001014763	A1	16-08-2001	JP 3712903 B2
		16-08-2001	JP 2001213827 A



US 20090198041A1

(19) **United States**(12) **Patent Application Publication**
Krafft et al.(10) **Pub. No.: US 2009/0198041 A1**(43) **Pub. Date: Aug. 6, 2009**(54) **CRUDE GLYCEROL-BASED PRODUCT,
PROCESS FOR ITS PURIFICATION AND ITS
USE IN THE MANUFACTURE OF
DICHLOROPROPANOL**(86) **PCT No.: PCT/EP2007/055742**§ 371 (c)(1),
(2), (4) Date: **Dec. 11, 2008**(30) **Foreign Application Priority Data**(75) **Inventors: Philippe Krafft, Rhode Saint
Genese (BE); Patrick Gilbeau,
Braine-La-Comte (BE); Dominique
Baithasart, Brussels (BE)**Jun. 14, 2006 (FR) 06/05325
Mar. 15, 2007 (FR) 0753863**Publication Classification**Correspondence Address:
Solvay
c/o B. Ortego - IAM-NAFTA
3333 Richmond Avenue
Houston, TX 77098-3099 (US)(51) **Int. Cl.**
C08G 65/28 (2006.01)
C07C 31/22 (2006.01)
C07C 31/36 (2006.01)
C07D 301/24 (2006.01)(52) **U.S. Cl. 528/405; 568/866; 568/844; 549/520**(57) **ABSTRACT**(73) **Assignee: SOLVAY (SOCIETE
ANONYME), BRUSSELS (BE)**(21) **Appl. No.: 12/304,391**(22) **PCT Filed: Jun. 12, 2007**

The invention relates to a crude glycerol-based product comprising glycerol alkyl ethers, to a purification process comprising a treatment of evaporative concentration, of evaporative crystallization, of distillation, of fractional distillation, of stripping, or of liquid-liquid extraction and to the use of the purified product in the manufacture of dichloropropanol.

**CRUDE GLYCEROL-BASED PRODUCT,
PROCESS FOR ITS PURIFICATION AND ITS
USE IN THE MANUFACTURE OF
DICHLOROPROPANOL**

[0001] The present application claims benefit of French patent applications FR 06/05325 and FR 07/53863 filed respectively on Jun. 14, 2006 and Mar. 15, 2007, the contents of which are incorporated herein by reference.

[0002] The present invention relates to a crude glycerol-based product, to a process for its purification and to the use of the purified product in the manufacture of dichloropropanol.

[0003] Dichloropropanol, for example, is a reaction intermediate in the manufacture of epichlorohydrin and epoxy resins (Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Fourth Edition, 1992, Vol. 2, page 156, John Wiley & Sons Inc.).

[0004] According to known processes, dichloropropanol can be obtained in particular by hypochlorination of allyl chloride, by chlorination of allyl alcohol and by hydrochlorination of glycerol. The latter process exhibits the advantage that the dichloropropanol can be obtained starting from fossil starting materials or renewable starting materials and it is known that petrochemical natural resources, from which the fossil materials originate, for example oil, natural gas or coal, available on the earth are limited.

[0005] It has been found that when glycerol is contaminated by various compounds, such as glycerol alkyl ethers, which can interfere with the operations for the separation and treatments of the effluents from the processes employing glycerol, it can nevertheless be used as starting material in the manufacture of dichloropropanol.

[0006] The invention consequently relates to a crude glycerol-based product comprising glycerol alkyl ethers in an amount of 0.001 to 100 g/kg of crude product.

[0007] The crude glycerol-based product generally contains at least 200 g of glycerol per kg of crude product, preferably at least 500 g of glycerol per kg of crude product, more preferably at least 750 g/kg, still more preferably at least 900 g/kg, yet more preferably at least 950 g/kg and most preferably at least 990 g/kg.

[0008] The amount of glycerol alkyl ethers is often at most 90 g/kg, commonly at most 50 g/kg, frequently at most 10 g/kg, commonly at most 5 g/kg, usually at most 1 g/kg, commonly at most 0.5 g/kg and frequently at most 0.2 g/kg. This amount is often at least 0.005 g/kg, frequently at least 0.01 g/kg, commonly at least 0.04 g/kg and usually at least 0.1 g/kg.

[0009] The glycerol alkyl ethers can be glycerol mono-, di- and/or triethers, the alkyl groups of which are selected independently from alkyl radicals comprising at least one 1 carbon atom and at most 8 carbon atoms.

[0010] These alkyl groups are preferably linear or branched or alicyclic aliphatic alkyl groups and more preferably linear or branched aliphatic groups. The ether functional group on the alkyl group is made via a primary, secondary or tertiary carbon atom. The alkyl groups are preferably selected from the methyl, ethyl, propyl, butyl, pentyl, hexyl, heptyl and octyl groups and more preferably from the methyl, ethyl, propyl and butyl groups and particularly preferably from the methyl and ethyl groups. Very particularly preferably, the alkyl group is a methyl group. The propyl group can be

chosen from the n-propyl and isopropyl groups and is preferably an isopropyl group. The butyl group can be chosen from the 1-butyl, 2-butyl, isobutyl and tert-butyl groups, preferably from the isobutyl and tert-butyl groups.

[0011] The glycerol alkyl ethers can be glycerol mono-, di- and trialkyl ethers, preferably mono- and diethers and more preferably monoethers. Glycerol monomethyl, monoethyl, monopropyl, monobutyl, monopentyl, monohexyl, monoheptyl and monooctyl ethers are preferred. The monomethyl, monoethyl, monopropyl and monobutyl ethers are more preferred. The monomethyl and monoethyl ethers are more preferred still and glycerol monomethyl ethers are very particularly preferred.

[0012] The monopropyl ethers can be chosen from the n-propyl, the isopropyl ethers or mixtures thereof and are preferably isopropyl ethers. The monobutyl ethers can be chosen from the 1-butyl, 2-butyl, isobutyl, tert-butyl ethers and any mixtures of at least two of them, and are preferably chosen from isobutyl or tert-butyl ethers.

[0013] When the glycerol alkyl ethers are di- and triethers, the alkyl groups can be identical or different. These groups are preferably identical.

[0014] The preferred monoethers are 3-alkoxy-1,2-propanediol and 2-alkoxy-1,3-propanediol. The content of 3-alkoxy-1,2-propanediol in the mixture of 3-alkoxy-1,2-propanediol and of 2-alkoxy-1,3-propanediol is generally at least 50%, preferably at least 60% and very preferably at least 70%. This content is at most 95% and preferably at most 90%.

[0015] The glycerol monomethyl ethers are 3-methoxy-1,2-propanediol and 2-methoxy-1,3-propanediol. The content of 3-methoxy-1,2-propanediol in the mixture of 3-methoxy-1,2-propanediol and of 2-methoxy-1,3-propanediol is generally at least 50%, preferably at least 60% and very preferably at least 70%. This content is at most 95% and preferably at most 90%.

[0016] The glycerol monoethyl ethers are 3-ethoxy-1,2-propanediol and 2-ethoxy-1,3-propanediol. The content of 3-ethoxy-1,2-propanediol in the mixture of 3-ethoxy-1,2-propanediol and of 2-ethoxy-1,3-propanediol is generally at least 50%, preferably at least 60% and very preferably at least 70%. This content is at most 95% and preferably at most 90%.

[0017] The glycerol monopropyl ethers are 3-propoxy-1,2-propanediol and 2-propoxy-1,3-propanediol. The content of 3-propoxy-1,2-propanediol in the mixture of 3-propoxy-1,2-propanediol and of 2-propoxy-1,3-propanediol is generally at least 50%, preferably at least 60% and very preferably at least 70%. This content is at most 95% and preferably at most 90%. The propoxy group can be an n-propoxy or isopropoxy, preferably an isopropoxy group.

[0018] The glycerol monobutyl ethers are 3-butoxy-1,2-propanediol and 2-butoxy-1,3-propanediol. The content of 3-butoxy-1,2-propanediol in the mixture of 3-butoxy-1,2-propanediol and of 2-butoxy-1,3-propanediol is generally at least 50%, preferably at least 60% and very preferably at least 70%. This content is at most 95% and preferably at most 90%. The butoxy group can be chosen from the 1-butoxy, 2-butoxy, isobutoxy and tert-butoxy groups, preferably from the isobutoxy and tert-butoxy groups.

[0019] The crude glycerol-based product can also comprise alcohols. These alcohols are preferably methanol, ethanol, propanol, preferably n-propanol and/or isopropanol, butanol, preferably 1-butanol and/or 2-butanol and/or isobutanol and/or tert-butanol, pentanol, preferably 1-pentanol and/or 2-pen-

tanol and/or 3-methyl-1-butanol, hexanol, heptanol, octanol, ethylene glycol and propylene glycol.

[0020] The crude glycerol-based product can present one or more of the following features:

[0021] the glycerol alkyl ethers are methyl ethers

[0022] it comprises methanol in an amount of 0.1 to 20 g/kg of crude product

[0023] it comprises ethanol, propanol, butanol, pentanol, hexanol, heptanol, octanol, ethylene glycol and propylene glycol in a total amount of 0.01 to 2 g/kg of crude product

[0024] the glycerol alkyl ethers are ethyl ethers

[0025] it comprises ethanol in an amount of 0.1 to 20 g/kg of crude product

[0026] it comprises methanol, propanol, butanol, pentanol, hexanol, heptanol, octanol, ethylene glycol and propylene glycol in a total amount of 0.01 to 2 g/kg of crude product

[0027] the glycerol alkyl ethers are propyl ethers

[0028] it comprises propanol in an amount of 0.1 to 20 g/kg of crude product

[0029] it comprises methanol, ethanol, butanol, pentanol, hexanol, heptanol, octanol, ethylene glycol and propylene glycol in a total amount of 0.01 to 2 g/kg of crude product

[0030] the glycerol alkyl ethers are butyl ethers

[0031] it comprises butanol in an amount of 0.1 to 20 g/kg of crude product

[0032] it comprises methanol, ethanol, propanol, pentanol, hexanol, heptanol, octanol, ethylene glycol and propylene glycol in a total amount of 0.01 to 2 g/kg of crude product.

[0033] When the glycerol alkyl ethers are methyl ethers, the methanol can be present in an amount of 0.1 to 20 g/kg of crude product and the ethanol, the propanol, the butanol, the pentanol, the hexanol, the heptanol, the octanol, the ethylene glycol and the propylene glycol can be present in a total amount of 0.01 to 2 g/kg of crude product.

[0034] When the glycerol alkyl ethers are ethyl ethers, the ethanol can be present in an amount of 0.1 to 20 g/kg of crude product and the methanol, the propanol, the butanol, the pentanol, the hexanol, the heptanol, the octanol, the ethylene glycol and the propylene glycol can be present in a total amount of 0.01 to 2 g/kg of crude product.

[0035] When the glycerol alkyl ethers are propyl ethers, the propanol can be present in an amount of 0.1 to 20 g/kg of crude product and the methanol, the ethanol, the butanol, the pentanol, the hexanol, the heptanol, the octanol, the ethylene glycol and the propylene glycol can be present in a total amount of 0.01 to 2 g/kg of crude product.

[0036] The propanol can be chosen from n-propanol, isopropanol and mixtures thereof and is preferably isopropanol.

[0037] When the glycerol alkyl ethers are butyl ethers, the butanol can be present in an amount of 0.1 to 20 g/kg of crude product and the methanol, the ethanol, the propanol, the pentanol, the hexanol, the heptanol, the octanol, the ethylene glycol and propylene glycol can be present in a total amount of 0.01 to 2 g/kg of crude product.

[0038] The butanol can be chosen from 1-butanol, 2-butanol, isobutanol, tert-butanol and any mixtures of at least two of them, preferably from isobutanol and tert-butanol.

[0039] The crude glycerol-based product can also comprise water in an amount of at least 0.1 g/kg and of at most 100 g/kg. This amount is preferably at most 50 g/kg and more preferably at most 20 g/kg.

[0040] The crude glycerol-based product can also comprise alkyl esters of fatty acids, glycerol esters, such as, for example, mono- and diglycerides, glycerol oligomers and salts. The latter impurities may form a separate phase. The term "alkyl esters of fatty acids" is intended to denote esters of fatty acids with mono- or polyalcohols, with the exception of glycerol, the alkyl group of the ester being one of the groups described above for the glycerol alkyl ethers. These alkyl esters are preferably methyl, ethyl, propyl and butyl esters of fatty acids, more preferably methyl and ethyl esters and very particularly preferably methyl esters of fatty acids.

[0041] The content of the esters is generally of at least 0.1 g/kg, often of at least 1 g/kg and frequently of at least 5 g/kg. That content is generally of at most 50 g/kg, often of at most 30 g/kg and frequently of at most 10 g/kg.

[0042] The content of the glycerol oligomers is generally of at least 0.1 g/kg, often of at least 1 g/kg and frequently of at least 2 g/kg. That content is generally of at most 20 g/kg, often of at most 10 g/kg and frequently of at most 5 g/kg.

[0043] The content of the salts is generally of at least 0.0005 g/kg, often of at least 0.001 g/kg and frequently of at least 0.01 g/kg. That content is generally of at most 10 g/kg, often of at most 1 g/kg and frequently of at most 0.1 g/kg.

[0044] Without wishing to be committed to any theoretical explanation, it is believed that the glycerol alkyl ethers and the alcohols may originate from the process for the manufacture of glycerol, in particular by conversion of animal or vegetable fats or oils, by transesterification in the presence of an alcohol, and the process being operated under conditions such that ethers of glycerol have been formed and have not been separated from glycerol.

[0045] The invention therefore also relates to a process for manufacturing a crude glycerol-based product in which a vegetable fat or oil is reacted with an alcohol under such conditions that ethers of glycerol are formed and are not separated from glycerol.

[0046] Such conditions are for example, the use of an acidic heterogeneous catalyst, the presence of acidic compounds, for instance carboxylic acids in the fats or oils, a high transesterification temperature and a long residence time of the alcohol/vegetable fat or oil mixture on the catalyst.

[0047] The alcohol is preferably chosen from methanol, ethanol, propanol, butanol, pentanol, hexanol, heptanol, octanol and the mixtures of at least two of them, more preferably chosen from methanol, ethanol, propanol, butanol, more preferably still from methanol and ethanol. The alcohol is very particularly preferably methanol.

[0048] The propanol can be chosen from n-propanol, isopropanol and their mixtures and is preferably isopropanol. The butanol can be chosen from 1-butanol, 2-butanol, isobutanol, tert-butanol and the mixtures of at least two of them, preferably from isobutanol, tert-butanol and their mixtures.

[0049] The invention also relates to a process for the purification of the crude glycerol-based product in which the crude product is subjected to at least one treatment, optionally under reduced pressure, of evaporative concentration, of evaporative crystallization, of distillation, of fractional distillation, of stripping or of liquid-liquid extraction.

[0050] The term "evaporative concentration" is intended to denote a process of partial evaporation of the crude product

which makes it possible to concentrate the residual product in less volatile entities. The term "evaporative crystallization" is intended to denote a process resulting in the crystallization of a compound by removing, by evaporation, a compound which promotes its dissolution in the medium. These processes are described in "Perry's Chemical Engineers' Handbook" in the 11th section of the 7th edition, 1997.

[0051] The term "distillation" is intended to denote the type of separation conventional in chemical engineering and described, for example, in "Perry's Chemical Engineers' Handbook" in the 13th section of the 7th edition, 1997.

[0052] The term "fractional distillation" is understood to mean a sequence of distillations where the distillate is withdrawn batchwise.

[0053] The term "stripping" is intended to denote the separation of a substance by the entrainment by means of the vapour of a pure material. In the process according to the invention, this material can be any compound which is inert with respect to glycerol, such as, for example, steam, air, nitrogen and carbon dioxide.

[0054] The term "liquid/liquid extraction" is understood to mean bringing the crude glycerol-based product into contact with an appropriate completely or partially immiscible solvent which makes it possible to selectively extract the desired compounds, optionally according to a countercurrent process, such as are described in "Perry's Chemical Engineers' Handbook" in the 15th section of the 7th edition, 1997.

[0055] The stripping, evaporative concentration, evaporative crystallization, liquid/liquid extraction and distillation treatments can be combined, for example in a stripping column surmounted by a distillation section or in a partial evaporator feeding a distillation column or by combining a liquid/liquid extraction by a solvent, a stripping of the residual solvent present in the stream enriched in glycerol and a distillation of the solvent enriched in extracted compounds.

[0056] The glycerol alkyl ethers and the alcohols are recovered in the distilled or stripped fraction and the purified glycerol-based product constitutes the residue from the distillation or stripping treatment.

[0057] The glycerol alkyl ethers and the alcohols are generally recovered in the solvent used for the liquid/liquid extraction and the purified glycerol-based product generally constitutes the residue from the liquid/liquid extraction.

[0058] When the treatment consists of at least partial evaporation of the crude product, the temperature of the glycerol-rich region is generally at least 0° C., often at least 80° C. and frequently at least 100° C. This temperature is generally at most 280° C., often at most 250° C., and frequently at most 200° C. The temperature in the glycerol-depleted regions is generally at least -20° C., preferably at least -10° C. and particularly preferably at least 0° C. This temperature is generally at most equal to the temperature of the glycerol-enriched region, preferably lower by at least 5° C. at this temperature, particularly preferably lower by at least 10° C. at this temperature.

[0059] When the treatment is carried out by liquid/liquid extraction, the temperature is generally greater than or equal to 20° C., preferably greater than or equal to 40° C., more particularly greater than or equal to 50° C. This temperature is generally less than or equal to 200° C., preferably less than or equal to 150° C. and more particularly preferably less than or equal to 120° C.

[0060] The pressure in the treatment is generally at least 0.001 mbar absolute. This pressure is generally at most 1 bar,

often at most 0.5 bar, frequently at most 0.3 bar and more specifically at most 0.25 bar. When the treatment comprises a separated evaporation stage, the latter is generally carried out at a pressure of less than 2 bar absolute, preferably at a pressure of less than 1 bar absolute, particularly preferably at a pressure of less than 0.5 bar absolute. It is generally carried out at a pressure of at least 0.1 mbar, preferably at a pressure of at least 0.2 mbar. When the evaporation stage is combined with a distillation or fractional distillation stage, it is carried out at a pressure at least equal to the pressure of the stage carried out at the lower pressure, preferably at a pressure greater by at least 10 mbar than the pressure of the stage carried out at the lower pressure. The stripping stage is generally carried out at a pressure of less than 5 bar absolute, preferably of less than or equal to 2 bar.

[0061] In the distillation treatments, with or without stripping, the reflux ratio is generally at least 1%, often at least 5% and frequently at least 10%. This reflux ratio is at most 95% and often at most 50%. The term "reflux ratio", for a continuous distillation, is understood to mean the ratio of the throughput of the vaporized fraction to the rebollier by the throughput of the residue.

[0062] The term "reflux ratio" for a fractional distillation, under batch conditions, is understood to mean the ratio of the amount vaporized with respect to the final residue.

[0063] The proportion of the distilled fraction is generally at most 150 g/kg, often at most 100 g/kg, of the crude glycerol-based product.

[0064] The evaporative concentration, evaporative crystallization, distillation, fractional distillation, stripping or liquid-liquid extraction, can be preceded or followed by an operation of separation of the possible separate phase mentioned above. This separation can, for example, be a separation by settling, a centrifuging, a filtration, an adsorption or an exchange of ions. When it is a separation by settling, the operation can be improved by passing through a coalescer. The adsorption operation is preferably an operation with adsorption on active charcoal.

[0065] After the treatment, a purified glycerol-based product is obtained comprising glycerol alkyl ethers in an amount generally of less than or equal to 5 g/kg of purified product and methanol, ethanol, propanol, butanol, pentanol, hexanol, heptanol, octanol, ethylene glycol and propylene glycol in a total amount generally of less than 1 g/kg of purified product.

[0066] The amount of glycerol alkyl ethers is preferably at most 1.0 g/kg, more preferably at most 0.5 g/kg of purified product, yet more preferably at most 0.2 g/kg, yet more preferably at most 0.1 g/kg, and still preferably at most 0.04 g/kg. This amount is more particularly preferably at most 0.01 g/kg and very particularly preferably at most 0.001 g/kg. This amount is generally at least 0.01 mg/kg.

[0067] When the glycerol alkyl ethers are methyl ethers, the amount of glycerol methyl ethers after the treatment is preferably at most 1.0 g/kg, more preferably at most 0.5 g/kg of purified product, yet more preferably at most 0.2 g/kg, yet more preferably at most 0.1 g/kg, and still preferably at most 0.04 g/kg. This amount is more particularly preferably at most 0.01 g/kg and very particularly preferably at most 0.001 g/kg. This amount is generally at least 0.01 mg/kg.

[0068] When the glycerol alkyl ethers are ethyl ethers, the amount of glycerol ethyl ethers after the treatment is preferably at most 1.0 g/kg, more preferably at most 0.5 g/kg of purified product, yet more preferably at most 0.2 g/kg, yet more preferably at most 0.1 g/kg, and most preferably at most

0.04 g/kg. This amount is more particularly preferably at most 0.01 g/kg and very particularly preferably at most 0.001 g/kg. This amount is generally at least 0.01 mg/kg.

[0069] When the glycerol alkyl ethers are propyl ethers, the amount of glycerol propyl ethers after the treatment is preferably at most 1.0 g/kg, more preferably at most 0.5 g/kg of purified product, yet more preferably at most 0.2 g/kg, yet more preferably at most 0.1 g/kg, and most preferably at most 0.04 g/kg. This amount is more particularly preferably at most 0.01 g/kg and very particularly preferably at most 0.001 g/kg. This amount is generally at least 0.01 mg/kg.

[0070] The propyl ethers can be chosen from n-propyl ether, isopropyl ether and mixtures thereof, and are preferably isopropyl ethers.

[0071] When the glycerol alkyl ethers are butyl ethers, the amount of glycerol butyl ethers after the treatment is preferably at most 1.0 g/kg, more preferably at most 0.5 g/kg of purified product, yet more preferably at most 0.2 g/kg, yet more preferably at most 0.1 g/kg, and most preferably at most 0.04 g/kg. This amount is more particularly preferably at most 0.01 g/kg and very particularly preferably at most 0.001 g/kg. This amount is generally at least 0.01 mg/kg.

[0072] The butyl ethers can be chosen from 1-butyl ether, 2-butyl ether, isobutyl ether, tertbutyl ether and any mixtures of at least two of them, preferably from isobutyl and tert-butyl ethers.

[0073] The amount of methanol, ethanol, propanol, butanol, pentanol, hexanol, heptanol, octanol, ethylene glycol and propylene glycol after the treatment is preferably at most 0.1 g/kg of purified product, more preferably at most 0.01 g/kg and very particularly preferably at most 0.001 g/kg.

[0074] When the glycerol alkyl ethers are methyl ethers, the total amount of methanol, ethanol, propanol, butanol, pentanol, hexanol, heptanol, octanol, ethylene glycol and propylene glycol after the treatment is preferably at most 0.1 g/kg of purified product, more preferably at most 0.01 g/kg and very particularly preferably at most 0.001 g/kg.

[0075] When the glycerol alkyl ethers are ethyl ethers, the total amount of methanol, ethanol, propanol, butanol, pentanol, hexanol, heptanol, octanol, ethylene glycol and propylene glycol after the treatment is preferably at most 0.1 g/kg of purified product, more preferably at most 0.01 g/kg and very particularly preferably at most 0.001 g/kg.

[0076] When the glycerol alkyl ethers are propyl ethers, the total amount of methanol, ethanol, propanol, butanol, pentanol, hexanol, heptanol, octanol, ethylene glycol and propylene glycol after the treatment is preferably at most 0.1 g/kg of purified product, more preferably at most 0.01 g/kg and very particularly preferably at most 0.001 g/kg.

[0077] When the glycerol alkyl ethers are butyl ethers, the total amount of methanol, ethanol, propanol, butanol, pentanol, hexanol, heptanol, octanol, ethylene glycol and propylene glycol after the treatment is preferably at most 0.1 g/kg of purified product, more preferably at most 0.01 g/kg and very particularly preferably at most 0.001 g/kg.

[0078] The propanol can be chosen from n-propanol, isopropanol and mixtures thereof, and is preferably isopropanol. The butanol can be chosen from 1-butanol, 2-butanol, isobutanol, tert-butanol and any mixture of at least two of them, and is preferably isobutanol or tert-butanol.

[0079] The treatment also makes it possible to reduce the content of water and of alkyl esters of the crude glycerol-based product.

[0080] The content of water in the purified glycerol-based product is generally of at least 0.01 g/kg, often of at least 0.1 g/kg and frequently of at least 0.5 g/kg. That content is generally of at most 10 g/kg, often of at most 5 g/kg and frequently of at most 1 g/kg.

[0081] The content of the esters in the purified glycerol-based product is generally of at least 0.01 g/kg, often of at least 0.1 g/kg and frequently of at least 0.5 g/kg. That content is generally of at most 10 g/kg, often of at most 5 g/kg and frequently of at most 1 g/kg.

[0082] The invention also relates to a purified glycerol-based product comprising glycerol alkyl ethers in an amount of 0.01 mg/kg to 1 g/kg of purified product, preferably of 10 mg/kg to 500 mg/kg of purified product and more preferably of 40 mg/kg to 200 mg/kg of purified product.

[0083] The purified glycerol-based product can be obtained by subjecting the crude glycerol-based product of the invention to at least one treatment, optionally under reduced pressure, of evaporative concentration, of evaporative crystallization, of distillation, of fractional distillation, of stripping or of liquid-liquid extraction, as described above.

[0084] The invention also relates to a process for the manufacture of dichloropropanol starting from glycerol in which a crude glycerol-based product is subjected to at least one treatment, optionally under reduced pressure, of evaporative concentration, of evaporative crystallization, of distillation, of fractional distillation, of stripping or of liquid-liquid extraction so as to reduce the content of the glycerol alkyl ethers and to obtain a purified glycerol-based product which is reacted with a chlorinating agent.

[0085] The glycerol alkyl ethers are preferably methyl ethers or ethyl ethers, more preferably methyl ethers.

[0086] The invention also relates to a process for the manufacture of dichloropropanol in which the purified glycerol-based product is reacted with a chlorinating agent, followed by a process for the dehydrochlorination of dichloropropanol.

[0087] The crude glycerol-based product in the process for manufacturing dichloropropanol according to the invention may be obtained starting from fossil raw materials or starting from renewable raw materials, preferably starting from renewable raw materials, as described in WO 2005/054167 of SOLVAY SA, the content of which is incorporated herein by reference, and especially the passages from page 1, line 26, to page 4, line 2, and as described in WO 2006/100312 of SOLVAY SA, the content of which is incorporated herein by reference, and especially the passages from page 3, line 29, to page 5, line 24.

[0088] In the process for preparing dichloropropanol according to the invention, glycerol may have an alkali metal and/or alkaline earth metal content as described in WO 2006/100315 of SOLVAY SA, the content of which is incorporated herein by reference, and especially the passages from page 7, line 11, to page 9, line 10.

[0089] In the process for preparing dichloropropanol according to the invention, the glycerol may contain elements other than alkali metals and alkaline earth metals as described in WO 2006/100319 of SOLVAY SA, the content of which is incorporated herein by reference, especially the passages from page 2, line 3 to 8, and from page 6, line 20, to page 9, line 14.

[0090] In the process for preparing dichloropropanol according to the invention, the glycerol contains generally an

amount of heavy compounds other glycerol and whose boiling temperature under a pressure of 1 bar absolute is at least 15° C. greater than the boiling temperature of dichloropropanol as described in WO 2006/100319 of SOLVAY SA the content of which is incorporated herein by reference, especially the passages from page 9, line 15, to page 10, line 15.

[0091] In the process for preparing dichloropropanol according to the invention, the chlorinating agent generally comprises hydrogen chloride. The hydrogen chloride can be gaseous hydrogen chloride, optionally anhydrous, an aqueous hydrogen chloride solution or a mixture of the two.

[0092] The chlorinating agent can originate at least partially from a process for the manufacture of vinyl chloride and/or of 4,4-methylenediphenyl diisocyanate and/or for the pyrolysis of chlorinated organic compounds and/or for the pickling of metals and/or for the production of dichloropropanol by hypochlorination of allyl chloride and/or be generated in situ in the reaction medium starting from an inorganic acid and from a metal chloride, such as described in Application WO 2005/054167 on behalf of SOLVAY SA, the content of which is incorporated herein by reference, especially the passages from page 4, line 32, to page 5, line 18.

[0093] The chlorinating agent can originate at least partially from a process for the manufacture of allyl chloride and/or from a process for the manufacture of chloromethanes and/or from a chlorination process and/or from a process for the oxidation of chlorinated compounds at a temperature of greater than or equal to 800° C., such as described in Application WO 2006/106153 on behalf of SOLVAY SA, the content of which is incorporated herein by reference, especially the passages from page 2, line 10, to page 3, line 20.

[0094] The chlorinating agent can also originate at least partially from a process for the manufacture of silica by decomposition of chlorosilane, such as described in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Fifth Completely Revised Edition, Volume A 23: Refractory Ceramics to Silicon Carbide, 1993, pages 635-636. The hydrogen chloride is provided in this case generally in the form of an aqueous hydrogen chloride solution.

[0095] The chlorinating agent can also originate at least partially from a process for the manufacture of hydrogen chloride by direct synthesis starting from chlorine and hydrogen, such as described in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Fifth Completely Revised Edition, Volume A 13: High-Performance Fibers to Imidazole and Derivatives, 1989, page 289. The hydrogen chloride is provided in this case generally in the form of a gas or of a liquefied gas or of an aqueous solution. In this process for the manufacture of hydrogen chloride, the chlorine and hydrogen can originate from any process. The chlorine and hydrogen preferably originate at least partially from a process for the electrolysis of a brine, more preferably of a brine predominantly comprising sodium chloride, potassium chloride or a mixture of the two and particularly preferably of a brine predominantly comprising sodium chloride. The electrolysis process can be a mercury, diaphragm or membrane electrolysis process.

[0096] The chlorinating agent can also originate at least partially from a chlorine/fluorine exchange process on organic compounds, such as processes for the manufacture of chlorofluorohydrocarbons (HCFCs) and/or of hydrofluorocarbons (HFCs). This chlorinating agent can be in the gas form or in the form of an aqueous solution. A description of processes for the manufacture of H(C)FCs can be found in the reference work Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chem-

istry, Fifth Completely Revised Edition, Volume A 11: Fibers, 5. Synthetic Inorganic, to Formaldehyde, 1988, pages 354-360. Preference is given among these processes to the processes for the manufacture of HFC-134a, HFC-152a, CFC-11, CFC-12, HFC-32, HCFC-142b, HCFC-141b and HFC-143a. The hydrogen chloride resulting from these processes generally exhibits a content of hydrogen fluoride in the hydrogen chloride of less than or equal to 200 mg/kg, preferably of less than or equal to 50 mg/kg and very preferably of less than or equal to 10 mg/kg. Without wishing to be restricted by any one theoretical explanation, it is believed that an excessively high content of hydrogen fluoride in the hydrogen chloride used as starting material would result in the rapid corrosion of the materials generally used in the equipment for the production of dichloropropanol from glycerol, such as the enamel of the enamelled steel, for example.

[0097] The invention also relates to a process for the manufacture of dichloropropanol from glycerol, according to which glycerol obtained by the process for the purification of the crude glycerol-based product described above is subjected to a reaction with a chlorinating agent comprising hydrogen chloride which was obtained at least partially in a process for the manufacture of silica by decomposition of chlorosilane and/or in a process for the manufacture of hydrogen chloride by direct synthesis starting from chlorine and hydrogen and/or in a chlorine/fluorine exchange process on organic compounds.

[0098] The invention also relates to a process for the manufacture of dichloropropanol according to which glycerol is subjected to a reaction with a chlorinating agent comprising hydrogen chloride which was obtained at least partially in a process for the manufacture of silica by decomposition of chlorosilane and/or in a process for the manufacture of hydrogen chloride by direct synthesis starting from chlorine and hydrogen and/or in a chlorine/fluorine exchange process on organic compounds.

[0099] The invention also relates to a chlorinating agent comprising hydrogen chloride and at most 200 mg/kg of hydrogen fluoride per kg of hydrogen chloride.

[0100] This chlorinating agent can be obtained in a chlorine/fluorine exchange process on organic compounds, such as processes for the manufacture of chlorofluorohydrocarbons (HCFCs) and/or of hydrofluorocarbons (HFCs).

[0101] In the process for preparing dichloropropanol according to the invention, the reaction of glycerol with the chlorinating agent may be carried out in a reactor as described in application WO 2005/054167 of SOLVAY SA, the content of which is herein incorporated by reference, especially the passages from page 6, line 3 to line 23.

[0102] In the process for preparing dichloropropanol according to the invention, the reaction of glycerol with the chlorinating agent may be carried out in a reactor which is made of or covered with materials that are resistant to chlorinating agents, as described in the patent WO 2006/100317 of SOLVAY SA, the content of which is incorporated here by reference, especially the passages from page 2, line 29, to page 3, line 7, and from page 23, line 22, to page 27, line 25.

[0103] In the process for preparing dichloropropanol according to the invention, the reaction of glycerol with the chlorinating agent may be carried out in a reaction medium as described in WO 2006/106154 of SOLVAY SA, the content of which is incorporated here by reference, especially the passages from page 14, line 15, to page 17, line 10.

[0104] In the process for preparing dichloropropanol according to the invention, the reaction of glycerol and the chlorinating agent may be carried out in the presence of a catalyst as described in WO 2005/054167 of SOLVAY SA, the content of which is incorporated here by reference, especially the passages from page 6, line 24, to page 7, line 35.

[0105] Mention is made particularly of a catalyst based on a carboxylic acid or on a carboxylic acid derivative having an atmospheric boiling point of greater than or equal to 200° C., especially adipic acid and derivatives of adipic acid.

[0106] In the process for preparing dichloropropanol according to the invention, the reaction of glycerol and the chlorinating agent may be carried out at a catalyst concentration, temperature and pressure and for residence times as described in WO 2005/054167 of SOLVAY SA the content of which is incorporated here by reference, especially the passages from page 8, line 1, to page 10, line 10.

[0107] Mention is made particularly of a temperature of at least 20° C. and not more than 160° C., of a pressure of at least 0.3 bar and not more than 100 bar and of a residence time of at least 1 h and not more than 50 h.

[0108] In the process for the manufacture of dichloropropanol according to the invention, the reaction of glycerol and the chlorinating agent may be carried out as described in WO 2007/054505 of SOLVAY SA, the content of which is incorporated herein by reference, especially the passages from page 1, line 24 to 31, and from page 2, line 24, to page 6, line 18. Glycerol is preferably reacted with a chlorinating agent comprising hydrochloric acid in a liquid medium in equilibrium with a vapour phase and in which the condensation of a fraction exhibiting the composition of the vapour phase is prevented. In the process, the liquid medium is in a vessel, and is in equilibrium with a vapour phase and at least one part of the inner wall of the vessel which is above the level of the liquid medium in the vessel is maintained at a temperature lower than 120° C. or at a temperature at least 1° C. higher than the dew temperature of the vapour phase and/or is trickled with a liquid.

[0109] The chlorination reaction can be carried out in the presence of a solvent.

[0110] In the process for preparing dichloropropanol according to the invention, the reaction of glycerol with the chlorinating agent may be carried out in the presence of a solvent as described in WO 2005/054167 of SOLVAY SA, the content of which is incorporated here by reference, especially the passages from page 11, line 12 to line 36.

[0111] In the process for preparing dichloropropanol according to the invention, the reaction of glycerol with the chlorinating agent may be carried out in the presence of a liquid phase comprising heavy compounds other than glycerol, as described in the WO 2006/100316 of SOLVAY SA, the content of which is incorporated here by reference, especially the passages from page 2, line 18 to 20, and from page 15, line 32, to page 17, line 33.

[0112] The chlorination reaction is preferably carried out in a liquid reaction medium, as described in the WO 2006/100319 of SOLVAY SA, the content of which is incorporated here by reference, especially the passages from page 2, line 3 to 8, and from page 17, line 12, to page 19, line 9.

[0113] In the process according to the invention, the separation of the dichloropropanol and of the other compounds from the reaction mixture may be carried out in accordance with the methods as described in WO 2005/054167 of

SOLVAY SA, the content of which is incorporated herein by reference, especially the passages from page 12, line 1, to page 17, line 20.

[0114] Particular mention is made of separation by azeotropic distillation of a water/dichloropropanol/chlorinating agent mixture under conditions which minimize the losses of chlorinating agent, followed by isolation of the dichloropropanol by decantation.

[0115] In the process for preparing dichloropropanol according to the invention, the isolation of the dichloropropanol and of the other compounds from the reaction mixture from chlorination of glycerol may be carried out in accordance with methods of the kind described in WO 2006/100312 of SOLVAY SA, the content of which is incorporated here by reference, especially the passages, from page 2, line 3 to 10, from page 20, line 28, to page 25, line 2, and from page 25, line 21, to page 28, line 20.

[0116] In the process for preparing dichloropropanol according to the invention, the separation of the dichloropropanol and of the other compounds from the reaction mixture from chlorination of glycerol may be carried out in accordance with methods as described in WO 2006/100313 of SOLVAY SA, the content of which is incorporated here by reference, especially the passages from page 2, line 1 to line 13, and from page 21, line 13, to page 25, line 25.

[0117] In the process for preparing dichloropropanol according to the invention, the separation of the dichloropropanol and the other compounds from the reaction mixture from chlorination of glycerol may be carried out in accordance with methods as described in WO 2006/100314 of SOLVAY SA, the content of which is incorporated herein by reference, especially the passages from page 2, line 6 to 31, and from page 18, line 33, to page 22, line 29.

[0118] In the process for preparing dichloropropanol according to the invention, the separation of the dichloropropanol and of the other compounds from the reaction mixture from chlorination of glycerol, may be carried out in accordance with methods as described in WO 2006/100320 of SOLVAY SA, the content of which is incorporated herein by reference, especially the passages from page 1, line 30, to page 2, line 12, and from page 6, line 25, to page 10, line 28.

[0119] In the process for preparing dichloropropanol according to the invention, the isolation and the treatment of the other compounds of the reaction mixture from chlorination of glycerol may be carried out in accordance with methods as described in WO 2006/100315 of SOLVAY SA, the content of which is incorporated herein by reference, especially the passages from page 2, line 3 to line 13, and from page 23, line 3, to page 24, line 13. A preferred treatment consists in subjecting a fraction of the by-products of the reaction to a high-temperature oxidation.

[0120] In the process for preparing dichloropropanol according to the invention, the dichloropropanol is generally obtained in the form of a mixture of compounds comprising the isomers of 1,3-dichloropropan-2-ol and 2,3-dichloropropan-1-ol, as described in WO 2006/100319 of SOLVAY SA, the content of which is incorporated herein by reference, especially the passages from page 23, line 34, to page 24, line 25.

[0121] In the process for preparing dichloropropanol according to the invention, the dichloropropanol may include a heightened amount of halogenated ketones, in particular of chloroacetone, as described in WO 2006/100311 of SOLVAY

SA, the content of which is incorporated herein by reference, especially the passages from page 2, line 22 to 25, from page 22, line 8, to page 23, line 35.

[0122] The dichloropropanol formed can be separated from the other constituents of the reaction medium by any separation treatment, for example by distillation, stripping, extraction or adsorption. After this treatment, the other constituents of the reaction medium can be subjected to additional separation treatments, such as, for example, a filtration, where fatty acid salts can be separated.

[0123] When the separation treatment is a distillation and when a crude glycerol-based product according to the invention is used for the manufacture of dichloropropanol, the dichloropropanol separated can be contaminated by various isomers of chloroalkoxypropanol or of dialkoxypropanol. The chloroalkoxypropanol or dialkoxypropanol isomers are preferably those for which the alkoxy group is chosen from the methoxy, ethoxy, propoxy, butoxy, pentoxy, hexoxy, heptoxy and octoxy groups, preferably from the methoxy, ethoxy, propoxy and butoxy groups, more preferably from the methoxy and ethoxy groups. The alkoxy group is very particularly preferably the methoxy group. The propoxy group is chosen from n-propoxy, isopropoxy group and mixture thereof, and is preferably an isopropoxy group. The butoxy group is chosen from 1-butoxy, 2-butoxy, isobutoxy, tert-butoxy group, and mixtures of at least two of them, and is preferably an isobutoxy or a tertbutoxy group. The treatment of the crude glycerol-based product according to the invention exhibits the advantage of reducing the contamination of the dichloropropanol by these isomers.

[0124] Finally, the invention relates to a process for the manufacture of epichlorohydrin comprising the process for the manufacture of dichloropropanol starting from glycerol in which a crude glycerol-based product is subjected to at least one treatment, optionally under reduced pressure, of evaporative concentration, of evaporative crystallization, of distillation, of fractional distillation, of stripping or of liquid-liquid extraction so as to reduce the content of the glycerol alkyl ethers and to obtain a purified glycerol-based product which is reacted with a chlorinating agent, followed by a process for the dehydrochlorination of dichloropropanol.

[0125] When the dichloropropanol is contaminated by various isomers of chloroalkoxypropanol, the epichlorohydrin can be contaminated by alkyl glycidyl ethers. The alkyl glycidyl ethers are preferably those for which the alkyl group is chosen from the methyl, ethyl, propyl, butyl, pentyl, hexyl, heptyl and octyl groups, preferably from the methyl, ethyl, propyl and butyl groups, more preferably from the methyl and ethyl groups. The alkyl group is very particularly preferably the methyl group. The propyl group is chosen from n-propyl, isopropyl group and mixture thereof, and is preferably an isopropyl group. The butyl group is chosen from 1-butyl, 2-butyl, isobutyl, tert-butyl group, and mixtures of at least two of them, and is preferably an isobutyl or a tertbutyl group. This contamination can be reduced by using a dichloropropanol manufactured from the purified glycerol-based product according to the invention. These alkyl glycidyl ethers exhibit boiling points very close to that of epichlorohydrin and are, for this reason, very difficult to separate from it.

[0126] In the process for preparing epichlorohydrin according to the invention, the dichloropropanol may be subjected to a dehydrochlorination reaction as described in WO 2005/054167, the content of which is incorporated herein by reference, especially the passages from page 19, line 12, to page

22, line 30 and WO 2006/100311, of SOLVAY SA, the content of which is incorporated herein by reference, especially the passages from page 2, line 22 to 25, and from page 22, line 27, to page 23, line 32.

[0127] The dehydrochlorination of dichloropropanol may also be carried out as described in WO 2006/100318 of SOLVAY SA, the content of which is incorporated here by reference, especially the passages from page 2, line 23 to 28, and from page 24, line 17, to page 32, line 3.

[0128] The process for preparing dichloropropanol according to the invention, may be integrated within an overall plan for preparation of epichlorohydrin, as described in the WO 2006/106155 of SOLVAY SA, the content of which is incorporated here by reference, especially the passages from page 2, line 26 to page 31, and from page 21, line 18, to page 23, line 6.

[0129] Finally, the invention relates to a process for the manufacture of epoxy resins comprising a process for the manufacture of epichlorohydrin by dehydrochlorination of dichloropropanol, obtained by chlorination of a purified glycerol-based product, in which epichlorohydrin is subjected to a reaction with a compound containing at least two active hydrogen atoms. These compounds include polyphenolic compounds, mono- and diamines, amino phenols, heterocyclic imides and amides, aliphatic diols and polyols, and dimeric fatty acids.

[0130] The examples below are intended to illustrate the invention without, however, limiting it.

EXAMPLE 1

[0131] A crude glycerol resulting from the manufacture of biodiesel by a process for the transesterification of rapeseed oil by methanol in the presence of a heterogeneous catalyst and operated under conditions such that ethers of glycerol have formed and have not been separated from glycerol, has been obtained. Such conditions are for example, the use of an acidic heterogeneous catalyst, the presence of acidic compounds, for instance carboxylic acids in the colza oil, a high transesterification temperature and a long residence time of the mixture methanol/soja oil on the catalyst. That crude glycerol was distilled under reduced pressure. The operation was carried out in an arrangement composed of a round-bottomed flask equipped with a pocket having a thermometer, with a magnetic bar for the stirring, with a distillation head with a pocket having a thermometer, with a side reflux condenser cooled to 0° C. and with a round-bottomed flask for collecting the evaporate. The compounds not collected in the round-bottomed flask were condensed in a trap cooled to -78° C. The water and the methanol were distilled at first under a reduced pressure of 9 torr at ambient temperature. Fractions enriched in glycerol methyl ethers were subsequently collected at a constant pressure of 3 torr with a boiling point of the mixture of 159-160° C. and a measured vapour temperature of 151-155° C. Three distillate fractions were collected. The contents of various compounds of the crude glycerol (crude glycerol-based product), of the fractions collected, of the trap and of the distillation residue (purified glycerol-based product) are given in Table 1 below.

TABLE 1

Amount (in g) Constituents (in g/kg)	Crude glycerol- based product	Fraction 1	Fraction 2	Fraction 3	Trap	Purified glycerol- based product
	100.09	4.00	3.78	5.02	1.98	83.26
methanol	2.4		0.006	0.009	0.035	0.008
ethanol	0.014					
propanol	0.016					
ethylene glycol	0.22	2.2	0.22	0.088	5.4	0.02
propylene glycol	0.14	0.85	0.056	0.024	10	
2-methoxypropanediol isomers	11.3	176	36	11.7	16.7	0.9
glycerol	965	744	957	981	37	992
glycerol monoacetate	0.35	1.4	1.1	0.71	0.12	0.21
3 diglycerol isomers	2.8	0.01	0.096	1.1		3.4
methyl oleate + methyl linoleate	6.8	78	1.8	0.04		<0.001
glycerol monooleate + glycerol monolinoleate	3.9	1.1	0.92	1.8		2.2
water	6.8	1.4	0.4	0.5		0.2

EXAMPLE 2

[0132] A crude glycerol resulting from the manufacture of biodiesel by a process for the transesterification of rapeseed oil by methanol in the presence of a heterogeneous catalyst and operated under conditions such that ethers of glycerol have formed and have not been separated from glycerol, has been obtained. Such conditions are for example, the use of an acidic heterogeneous catalyst, the presence of acidic compounds, for instance carboxylic acids in the colza oil, a high transesterification temperature and a long residence time of the mixture methanol/soja oil on the catalyst. That crude glycerol was treated with steam under reduced pressure. The operation was carried out in an arrangement composed of a round-bottomed flask equipped with a pocket having a thermometer, with a magnetic bar for the stirring, with a dip pipe for the injection of steam, with a distillation head with a pocket having thermometer, with a side reflux condenser cooled to 0° C. and with a round-bottomed flask for collecting the evaporate. The compounds not collected in the round-bottomed flask were condensed in a trap cooled to -78° C. Steam at 140° C. (33.19 g) was injected in 63 minutes. The condensate was collected under a constant pressure of 26 torr with a boiling point of the mixture of 127-139° C. and a measured vapour temperature of 91-97° C. The contents of various compounds of the crude glycerol (crude glycerol-based product) and of the stripping residue (purified glycerol-based product) are given in the following Table 2.

TABLE 2

Amount (in g) Constituents (in g/kg)	Crude glycerol- based product	Purified glycerol- based product
	1486	141.64
water	6.8	4.9
methanol	2.4	0.017
ethanol	0.014	<0.005
propanol	0.016	<0.005
ethylene glycol	0.22	0.03
propylene glycol	0.14	<0.001
2-methoxypropanediol isomers	11	3.9

TABLE 2-continued

	Crude glycerol- based product	Purified glycerol- based product
glycerol	MC(960-965)	MC (994)
glycerol monoacetate	0.35	0.37
3 diglycerol isomers	2.8	2.9
methyl oleate + methyl linoleate	6.8	<0.001
glycerol monooleate + glycerol monolinoleate	3.9	1.7

MC = Main constituent

1. A crude glycerol-based product comprising glycerol alkyl ethers in an amount of 0.001 to 100 g/kg of crude product.
2. The crude product according to claim 1, wherein the glycerol alkyl ethers are glycerol monoethers, glycerol diethers, glycerol triethers, or mixtures thereof, the alkyl groups of said glycerol alkyl ethers being selected independently from the group consisting of methyl, ethyl, propyl, butyl, pentyl, hexyl, heptyl, and octyl groups.
3. The crude product according to claim 2, wherein the glycerol alkyl ethers are selected from the group consisting of glycerol monomethyl ethers, monoethyl ethers, and mixtures thereof.
4. The crude product according to claim 1, presenting one or more of the following features:
 - the glycerol alkyl ethers are methyl ethers;
 - said crude product comprises methanol in an amount of 0.1 to 20 g/kg of crude product;
 - said crude product comprises ethanol, propanol, butanol, pentanol, hexanol, heptanol, octanol, ethylene glycol and propylene glycol in a total amount of 0.01 to 2 g/kg of crude product;
 - the glycerol alkyl ethers are ethyl ethers;
 - said crude product comprises ethanol in an amount of 0.1 to 20 g/kg of crude product;
 - said crude product comprises methanol, propanol, butanol, pentanol, hexanol, heptanol, octanol, ethylene glycol and propylene glycol in a total amount of 0.01 to 2 g/kg of crude product;

the glycerol alkyl ethers are propyl ethers; said crude product comprises propanol in an amount of 0.1 to 20 g/kg of crude product; or said crude product comprises methanol, ethanol, butanol, pentanol, hexanol, heptanol, octanol, ethylene glycol and propylene glycol in a total amount of 0.01 to 2 g/kg of crude product.

5. A process for the purification of the crude glycerol-based product in accordance with claim 1, wherein the crude product is subjected to at least one treatment, optionally under reduced pressure, of evaporative concentration, of evaporative crystallization, of distillation, of fractional distillation, of stripping, or of liquid-liquid extraction.

6. The process according to claim 5, wherein a purified glycerol-based product is obtained by said process, said purified glycerol-based product comprising glycerol alkyl ethers in an amount of less than 5 g/kg of purified product and methanol, ethanol, propanol, butanol, pentanol, hexanol, heptanol, octanol, ethylene glycol and propylene glycol in a total amount of less than 1 g/kg of purified product.

7. The process according to claim 6 wherein the glycerol alkyl ethers are selected from the group consisting of glycerol methyl ethers, glycerol ethyl ethers, glycerol propyl ethers, glycerol butyl ethers, and any mixtures of at least two of them.

8. The process according to claim 7, wherein said purified glycerol-based product presents one or more of the following features:

said purified glycerol-based product comprises glycerol methyl ethers in an amount of less than 5 g/kg of purified product;

said purified glycerol-based product comprises glycerol ethyl ethers in an amount of less than 5 g/kg of purified product;

said purified glycerol-based product comprises glycerol propyl ethers in an amount of less than 5 g/kg of purified product; or

said purified glycerol-based product comprises methanol, ethanol, propanol, butanol, ethylene glycol and propylene glycol in a total amount of less than 1 g/kg of purified product.

9. A process for the manufacture of dichloropropanol starting from glycerol, in which a crude glycerol-based product in accordance with claim 1 is subjected to at least one treatment, optionally under reduced pressure, of evaporative concentration, of evaporative crystallization, of distillation, of fractional distillation, of stripping, or of liquid-liquid extraction, so as to reduce the content of glycerol alkyl ethers and to obtain a purified product which is reacted with a chlorinating agent.

10. The process according to claim 9, wherein the alkyl ethers are methyl ethers or ethyl ethers.

11. A process for the manufacture of epichlorohydrin, comprising the process of claim 9 followed by a process for the dehydrochlorination of dichloropropanol.

12. A process for the manufacture of epoxy resins, comprising the process for the manufacture of epichlorohydrin of claim 11, followed by a process in which epichlorohydrin is subjected to a reaction with a compound containing at least two active hydrogen atoms.

13. A process for the manufacture of dichloropropanol comprising the process for the purification of the crude glycerol-based product of claim 5, and further comprising subjecting the glycerol so obtained by said purification process to a reaction with a chlorinating agent comprising hydrogen chloride which was obtained at least partially in a process selected from the group consisting of: a process for the manufacture of silica by decomposition of chlorosilane; a process for the manufacture of hydrogen chloride by direct synthesis starting from chlorine and hydrogen; a chlorine/fluorine exchange process on organic compounds; and any combinations thereof.

14. The process according to claim 13, wherein the chlorine and the hydrogen were obtained at least partially in a process for the electrolysis of a brine.

15. The process according to claim 13, wherein the chlorinating agent, comprises hydrogen chloride and at most 200 mg of hydrogen fluoride per kg of hydrogen chloride.

16. A process for the manufacture of dichloropropanol, according to which glycerol is subjected to a reaction with a chlorinating agent comprising hydrogen chloride which was obtained at least partially in a process selected from the group consisting of:

a) a process for the manufacture of silica by decomposition of chlorosilane;

b) in a process for the manufacture of hydrogen chloride by direct synthesis starting from chlorine and hydrogen; and

c) a chlorine/fluorine exchange process on organic compounds; and combinations of at least two processes thereof.

17. The crude product according to claim 3 wherein the glycerol alkyl ethers are glycerol monomethyl ethers.

18. The process according to claim 9 wherein the glycerol alkyl ethers are glycerol methyl ethers.

• • • • •